# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-060458

(43)Date of publication of application: 16.03.1988

(51)Int.CI.

G03G 9/08

G03G 9/08

(21)Application number: 62-090917

(71)Applicant : FUJIKURA KASEI KK

(22)Date of filing:

15.04.1987

(72)Inventor: OTSU AKIRA

NAGASE HIROSHI

(30)Priority

Priority number: 61 87075

Priority date: 17.04.1986

Priority country: JP

# (54) POSITIVELY ELECTRIFIABLE TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY (57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled toner having stabilized charging characteristics and less change of a charging amount, even in case of the change of environment by composing the titled toner from a specific resin binder, a copolymer contg. a quarternary ammonium base which has a specific repeating unit, and a coloring agent. CONSTITUTION: The titled toner is composed of the resin binder comprising at least one kind of the resin selected from the copolymer of styrene and/or methylstyrene and alkyl(meth)acrylate, a polyester resin and an epoxy resin, and 1W10wt.pts. the copolymer contg. the quarternary ammonium base on the weight basis of 100wt.pts. the resin binder, and the coloring agent. The copolymer contg. the quarternary ammonium base is composed of 65W97wt% the repeating units shown by formula (I) and 35W3wt% the repeating units shown by formula (II), and has a weight average molecular weight of 2,000W10,000. In the formulas, R1 and R2 are each hydrogen atm or methyl group, R3 is

$$= \frac{24}{1000 + R_3 + R_2 + R_3 + 2R_4}$$

$$= \frac{1}{1000 + R_3 + R_3 + 2R_4}$$

alkylene group, R4, R5 and R6 are each alkyl group. Thus, the titled toner having stabilized electric chargeability is obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許厅(JP)

⑩特許出願公開

# 四公開特許公報(A)

昭63-60458

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和63年(1988)3月16日

G 03 G 9/08

3 2 5 3 5 1

7381-2H 7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全14頁)

電子写真用正帯電性トナー

②持 類 昭62-90917

❷出 願 昭62(1987)4月15日

優先権主張

②昭61(1986)4月17日3日本(JP)39特願 昭61-87075

母発 明 者

大 津

章 汎 東京都板橋区連根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内

億発 明 者 長 額⑪出 願 人 蔗倉化)

東京都板橋区連根3丁目25番3号

藤倉化成株式会社

月 相 意

1. 発明の名称

電子写真用正帯電性トナー

- 2. 特許請求の範囲
- (A) スチレン及び/又はαーメチルスチレンと (メタ) アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、 ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂より選ばれる 少なくとも1種の樹脂からなる樹脂結剤剤と、
  - (B) 下記式

式中、R」は水柔原子又はメチル基である、で示される機返し単位 6.5~9.7重量%及び下記式

$$-CH_{2} + \frac{R_{2}}{C} - \frac{3}{4}$$

$$-CH_{3} + \frac{1}{C} - \frac{1}{C}$$

$$-CH_{3} + \frac{1}{C} - \frac{1}{$$

式中、R: は水素原子又はメチル基であり、 R: はアルキレン基であり、R: R: 及びR: は各々アルキル基である、

で示される経返し単位 3 5 ~ 3 重量%からなり且 つ重量平均分子量が 2,000~10,000の範囲内にある第 4 級アンモニウム塩基含有共重合体の前記樹脂結着到 1 0 0 重量部当り 1 ~ 1 0 重景部と、

(C) 着色剤と

からなる電子写真用正帯電性トナー。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真用トナーに関し、更に許しく は、乾式電子写真法において静電荷潜像を可視像 とする際に用いるための電子写真用正常電トナー に関する。

#### (従来の技術)

乾式電子写真法において、静電荷潜像を可視像とする際に用いられるトナーは、一般に熱可塑性 樹脂、着色剤、電荷制御剤、場合によっては健性 樹体及びその他の添加剤を予健混合後、溶験混線、

摩擦帯電によってトナー粒子表面に蓄積される 電荷は、静電荷潜像の形成に用いられる光導電性 感光体の種類によって正または負のいずれかの電 荷とする必要があり、またその時の帯電量は静電 荷潜像をより正確に可視像化するに充分な量とす る必要がある。このため電荷制御剤ないしは導電 物質を結脊剤中に混合分散し、トナー粒子表面の 電荷および帯電量を制御するのが一般的である。

従来、一般的に用いられている正帯電性のトナー粒子は、結着剤中に、正電荷制御剤、着色剤、及び必要に応じて磁性粉体及びその他の添加剤を混合分散することによって製造されており、その際に使用される正電荷制御剤としては、

①アジン系のニグロシン、ニグロシン塩基類、ニグロシン誘導体、

- ②ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩類、
- ③アルコキシル化アミン、
- ④ベンジルメチルーヘキシルデシルアンモニウム クロライド、デシルートリメチルアンモニウム クロライド等の有機4級アンモニウム塩、
- ⑤アルキルアミド、

# 等が一般的である。

しかしながらこれらの正電荷制御剤には以下の ごとき欠点があるため、これを混合して得られる トナー粒子にも改善を要するいくつかの問題点が ある。

域的影響を受けて分解、変質し、電荷制御性が低下し易いという欠点があり、このため得られたトナー粒子の製造ロット間又はロット内でのトナー 特性にいちじるしいバラツキが生ずるという問題 点がある。



て安定した帯電状態を維持することが困難であるという問題点を有している。かかる問題点を解決するため、上記正電荷制御剤に高級脂肪酸等を反応させることによって結疫剤への相溶性を改良する方法が提案ないし実施されている(例えば米国特許第3893935 号明細書参照)が、未だ満足し得るものが得られていない。

 鮮明な色調が得られないという問題点となり、帯電量の変化は、高品質、かつ均一なトナー国像が得られないという問題点となる他、トナー粒子にアミン異が残留し、トナーの製造時及び使用時に不快臭をともなう問題点となる。

また、後者の特開昭58-162959号公報の方法は、相溶性の改善が充分とはいい難く、結着剤を白濁させるので、濁りのない鮮明な色調のカラートナーとなり難いという問題点があるとともに、トナー粒子の耐湿性、帯電安定性に劣るなどの問題点がある。

#### (発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記事情に基づいてなされたもので、 従来の正電荷制御剤の有する上記の如き問題点、 例えば、安定性に乏しく、結寄剤との相溶性に劣 るという問題点を解決し、安定した帯電性を有し、 さらには正電荷制御剤が樹脂結寄剤樹脂中へ無色 または淡色透明状態で相溶し得るようにして、カ ラートナーとしても好適に用いることのできる電 子写真用正帯電性トナーを提供しようとするもの

である。

(問題点を解決するための手段)

しかじて、本発明によれば、

(4) スチレン及び/又はα-メチルスチレンと (メタ)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、 ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂より選ばれる 少なくとも1種の樹脂からなる樹脂結着剤と、

#### (8) 下記式

式中、R、は水素原子又はメチル基である、で示される機返し単位65~97重量%及び下記式

式中、R。は水漿原子又はメチル基であり、

R。はアルキレン基であり、R。ス、及びR。 は各々アルキル基である、

で示される繰返し単位 5 5 ~ 3 度量 % からなり且 つ重量平均分子量が 2.000~10.000の範囲内にある第4級アンモニウム塩基含有共重合体の前記樹脂結着剤 I 0 0 重量部当り 1~ I 0 重量部と、

#### (C) 着色剤と

本発明の電子写真用王帯電性トナーは上記のと おり、前記樹脂結着剤(A)に前記特定の第4級 アンモニウム塩基含有共重合体(B)を組合せる ことからなっており、共重合体(B)は閉脂結着 剤(A)に耐久性、安定性にすぐれた正帯電特性 を付与し、同時に樹脂結着剤(A)中に透明ない

し淡色透明な状態で相溶するので、カラーコピー

にも好適に対応し得るものである。

からなる電子写真用正帯電性トナーが提供される。

なお、本明細書において、「低級」なる語は、 この語で修飾されている基又は化合物の炭素原子 数が10個以下、好ましくは5個以下であること を意味する。また、「アルキル基」及び「アルキ レン基」はそれぞれ、直鎖状、分枝鎖状もしくは 環式の脂肪族炭化水素基であり、アルキル基の口 にはメチル、エチル、n-もしくは iso-プチル、 n-, sec-, iso-もしくはtert-アミル、-, sec-, iso-もしくはtert-アミル、-, sec-, iso-もしくはtert-ノニルを安全による。 sec-, iso-もしくはtert-ノニルを安全による。 なとっ、iso-もしくはtert-ノニルを安全による。 などっ、iso-もしくはtert-ノニルを決ちしている。 などっ、iso-もしくはないカーにないであり、アルキレンをはは例のであり、アルキレンをはははいる。 は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。

さらに、重合体又は樹脂の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、それぞれゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法により、試料をテトラとドロフランに溶解し、ポリスチレンスタンダードを用いて作成した検量線によって測定された値である。

以下、本発明の正帯電性トナーについてきらに

アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用することができ又は2種もしくはそれ以上組合わせて用いてもよく、中でもメチル(メタ)アクリレート、エチル(ノタ)アクリレート、2ーエチル、ロープチル(ノタ)アクリレートが好適である。

スチレン及び/又はαーメチルスチレンと上記(メク)アクリル酸アルキルエステルとの共重合 土率は、スチレン及び/又はαーメチルスの共立と と(メク)アクリル酸アルキルエステルとの近近 比で一般に50:50~90:10、好まとがで 60:40~85:15の範囲内であることがで きる。また、上記共進合体は約50~約30で、 特に50~70での範囲内のガラス転移温度(Te) をもつことが好ましい。さらに、該共重合体の 剤\*/剤\*の比が一般に2~50、特に10~40 の範囲内にあることが望ましい。

上記共進合体は場合により第3の単量体単位を

具体的に説明する。

#### (A) 樹脂結若剂

本発明においては、トナーの樹脂結 着剤として、スチレン及び/又はαーメチルスチレンと(メク)アクリル酸アルキルエステルとの共重合体、ポリエステル樹脂及びエポキシ樹脂より選ばれる樹脂を単独で又は 2 種以上混合して使用する。かかる樹脂は、従来から乾式電子写真用トナーにおいて結 着剤用樹脂として既知のものから選ぶことができる。

 スチレン及び/又はαーメチルスチレンと (メタ) アクリル設アルキルエステルとの共重合体:

スチレン及び/又はαーメチルスチレンと共重合せしめうる(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、シクロへキシル(メタ)アクリレート、シクロへキシル(メタ)

少割合(好ましくは共重合体に基づいて3重量% 以下)で含有することもできる。共重合しうる第 3の単量体としては、共重合性不飽和基を1分子 中に2個又はそれ以上有する化合物、例えばエチ レングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチ レングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエ チレングリコールジ(メク)アクリレート、プロ ピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブタ ンジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキ レン又はジーもしくはポリーアルキレングリコー ルジ(メタ)アクリレート:トリメチロールプロ パントリ(メタ)アクリレートのような多価アル コールのポリ (メタ) アクリレート類:アリル (メタ) アクリレート: ジビニルベンゼン、ジビ ニルナフタレン等が挙げられ、これらの単量体を 用いることにより、部分的に三次元架橋構造をも つ共軍合体が得られる。木発明にいうスチレン及 び/又はαーメチルスチレンと (メタ) アクリル 酸アルキルニステルとの共重合体には、このよう に部分的な三次元架橋構造をもつものも包含され





ることを了解すべきである。

#### 2) ポリエステル樹脂

本発明において結び削として使用しうるポリエステル樹脂は、乾式電子写真用のトナーにおける結び削としてそれ自体既知のポリエステル樹脂であることができ、例えば、基本的にはジカルボン酸成分とグリコール成分とから構成され、軟化点が50~160で、特に50~130での範囲内で、水酸基価が100% KOH/8以下、酸価が20m KOH/8以下、酸価が20m KOH/8以下、酸価が20m KOH/8以下、酸価が30m KOH/8以下、耐か一般に1.000~30,000、好ましくは2.000~15.000の範囲内にあるポリエステル樹脂が包含される。

かかるボリエステル樹脂は、トナー特性を改良するため、グリコール成分及び/又はジカルボン酸成分の一部を、3価もしくは4価のアルコール(例えばソルビトール、ペキサテトロール、ジベンタエリスリトール、グリセロール、庶雄など)及び/又は3価もしくは4価のカルボン酸(例えばベンゼントリカルボン酸、シクロペキサントリカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、プタン

リエチレングリコール、ジメチロールベンゼン、 シクロヘキサンジメクノール、ピスフェノールA、 水素化ビスフェノール A 等が挙げられる。

#### 3) エポキシ樹脂

本発明において結発剤として使用しうるエポキシ問胎は、1分子中に平均して2個又はそれ以上のエポキシ基を有するものが包含され、該エポキシ問胎は一般に、軟化温度が50~170 で、特に60~150 での範囲内にあり、分子型が700~8,000、特に900~6,000 の範囲内で、エポキシ当量が150~4,000 、特に200~3,500の範囲内にあることが有利である。

そのようなエポキシ樹脂としては、例えばピスフェノールA型エポキシ樹脂、水素化ピスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ボリアルキレンエーテル型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂等を挙げることができる。
4)以上述べた3種の樹脂結若利のうち、特に好適なのは前記1)に述べたスチレン及びブスはαーメチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキル

トリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット 酸など)に代替することにより部分的に三次元衆 語構造をもたせてもよく、或いはエポキン基やウ レタン結合等を導入し部分的架橋構造ないしがう フト状にしてもよい。しかし、本発明が意図して いる正帯電特性を良好に発現させるためには、用 いるボリエステル樹脂は酸価が3 mg KOH/ 6 以下 であることが特に好ましい。

エステルとの共正合体である。

(B) 第4級アンモニウム塩基含有共重合体 トナーに良好な正帯電特性を付与するための正

トナーに良好な正帯電特性を付与するための正 電荷制御剤として、本発明では下記式

式中、R, は水素原子又はメチル基である、で示される緑返し単位 6.5~9.7 重量%及び下記式

$$-CH_{2} - \frac{R_{2}}{COC} - R_{3} - \frac{R_{4}}{N^{\odot}} - R_{5} \cdot CH_{5} - \frac{CH_{5}}{N^{\odot}} - SO_{5} = 0$$

式中、R。は水素原子又はメチル基であり、 R。はアルキレン基であり、R。R。及びR。 は各々アルキル基である、

で示される機返し単位35~3重量緩からなる特 定の第4級アンモニウム塩基含有共血合体(以下

しかして、式(I)の繰返し単位は、共重合体(B)の重量に基いて、65~97重量%、好ましくは73~97重量%、さらに好ましくは78~95重量%を占めることができる。

また、上記式 (!) の繰返し単位の一部を下記式

3 重量%、好ましくは27~3重量%、さらに好ましくは22~5重量%を占めることができる。

また、式(II)の単位の形成に際して、出発単 量体の一部は第4級化されずに未反応のままで、 或いは中間体のアンモニウムハライドの形で共重 合体中に導入されていても支障はなく、従って、 共重合体(B)はまた下記式

$$-CH_{2} - \frac{1}{C} - \frac{1}{COO - R_{3} - N} < \frac{R_{4}}{R_{2}}$$
(IV)

又は

式中、Rz,Rz,Rz,R。及びR。は前記の意味 を有し、Hallはハロゲン原子である、

で示される繰返し単位を含有していてもよい。しかし、例えば (N) の単位が存在すると、トナー 粒子の製造工程中での熱羅歴によっては、トナー

$$-C = \frac{R_{2}}{C} - \frac{i}{C} - \frac{i}{C} - \frac{i}{C} = \frac{1}{C} = \frac{1}{$$

式中、R·は水素原子又はメチル基であり、R。 はアルキル基、好ましくはメチル、エチル、n -もしくはiso-プロピル、n -もしくはiso-ブチル、2 - エチルヘキシル基である、

で示される(メク)アクリル酸アルキルエステルから誘導される繰返し単位と代替することができる。このようにすることにより、共重合体(B)の樹脂精剤中への相溶性をさらに高めることができる。しかし、この単位があまり多くなるととトナーの透明性及び帯電特性が低下する傾向があるので、共重合体(B)の重量に基づいて20m分ので、共重合体(B)の重量%とするのが好都合である。

一方、前記式 (I) の単位は、ジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレートから後述する方法で第4級化の工程を経て誘導される単位であり、 該単位は共進合体 (B) の里量に基づいて35~

粒子に不快なアミン臭を生ずることがあるので、これら式(IV)又は(V)の単位は、存在するとしても、共重合体(B)の重量に基づいて3.5 重量%以下、好ましくは2.0 重量%以下、さらに好ましくは1.0 重量%以下であるのが望ましい。

なお、式(Ⅱ)の単位に誘導されるジアルキル アミノアルキル(メタ)アクリレートとしては、 例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、 ジプチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の ジ(低級アルキル)アミノエチル(メタ)アクリレートが好適である。

共重合体(B)は、個スチレン及び/又はαーメチルスチレンとジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート及び必要に応じて (メタ) アクリル酸アルキルエステルを重合開始剤の存在下に 共重合させ、生ずる共重合体をパラトルエンスルホン酸アルキルエステル、例えばパラトルエンスルルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、





上記共重合反応において用いることのできる瓜合開始剤としては、アゾ系開始剤、例えばアゾピスイソプチロニトリル、アゾピスジメチルバレロニトリル、アゾピス(2,4-ジメチル-4-メトチシバレロニトリル)、2-フェニルアブ(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル) 等が挙げ

このようにして製造される共重合体(B)は
2,000~10,000の範囲内の R を有するべきであっ
る。その理由は、共重合体(B)の R が2,000
より小さくなると、耐環境性に劣り、高温度環境
下での帯電性の低下が大きく、また定着時にオフセットが発生し易くなり、逆に R が10,000より
大きくなると問題結発剤との相溶性が悪化し、均一な分散が得られないため、カブリ、感光体汚染、定義不良等が認められるようになるからである。

られ、これら重合開始剤は単量体混合物の合計重 量に基づいて通常 0.5~5 重量%の範囲内で用い るのが好ましい。また、その重合法としては、溶 波重合、慰濁重合、現状重合等いずれの方法を用 いることも可能であり、特に限定するものではな いが、得られる重合体の重量平均分子量の制御が 比較的容易であること、及び、次工程において得 られる共重合体をパラトルエンスルホン酸アルギ ルエステル又はパラトルエンスルホン酸と反応さ せる操作が容易であること等の理由から、ベンゼ ン、トルエン、キシレン、ジオキサン、プロピレ ングリコールモノメチルエーテル、エチレングリ コールモノメチルエーテル、酢酸エチル、酢酸イ ソプロピル、メチルエチルケトン、ジエチルケト ン、イソプチルケトン等の有機溶剤又はこれら有 イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコー ルとの混合溶剤中で、単量体混合物を共重合させ る溶液焦合法を採用するのが特に好ましい。

生成する共重合体とパラトルエンスルホン酸ア

- 木発明にとって好ましい共孤合体(B)の M u は、 3,000 ~8,000 である。

又、共重合体 (B) の溶融粘度は、樹脂結着剂 との混錬性、トナーとした時の定着性にも影響を およぼすことがあるので、130℃において、50 ~10,000ポイズの範囲であるのが好ましく、特に 100~5,000 ポイズの範囲であるのが好ましい。 本発明のトナーの調製に際して、上記共重合体 (B) は、樹脂結着剤100重量部当り1~10 血量部、好ましくは 1 ~ 7 重量部、さらに好まし くは:~5 重量部の範囲内で配合される。共重合 体(B)の配合量が1頁量部より少ないと、必要 とする良好な正帯電景が得られ難く、トナー粒子 間に帯電量のバラツキが生じ定着画像が不鮮明と なり、また、感光体汚れが激しくなる等の欠点が 生じ易い。反対に10重量部より多くなると、耐 環境性の低下、相溶性の低下、オフセット発生、 感光体汚れなどの欠点が生じ易くなる。

### (C) 若色剂

本発明のトナーに使用しうる着色剤は特に制限

されるものではなく、広い範囲から選ぶことがで き、例えば、カーボンプラック、ニグロシン染料 (C.I. Na 50415B)、アニリンブルー (C.I. Na 50405)、 カルコオイルブルー(C.1.Naazoee Blue 3)、クロ ムイエロー (C.1.Na14090)、ウルトラマリンプル - (C.I.№77103)、デュポンオイルレッド (C.I. No 26105)、キノリンイエロー (C. I. No 47005)、メ チレンプルークロライド (C.1.Na.52015)、フタロ シアニンブルー(C.I. Ma74160)、マラカイトグリ ーンオクサレート(C.1、Nb4200C)、ランプブラッ ク (C.I. Na 77266)、ローズベンガル(C.I. Na 45435)、 及びこれらの混合物等を挙げることができる。こ れら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成される に必要な初合で配合され、通常、樹脂結着剤 100 重量部当り1~20重量部程度、好ましくは2~ 7 重量部の範囲内で使用される。

#### (D) その他の添加剤

本発明のトナーには、以上に述べた樹脂結着剂、 共重合体 (B) 及び着色剤の3種の必須成分に加 えて、必要に応じて適宜、特性改良剤として、耐

性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガンー銅ー切などのマンガンー銅ー切などのマンガンと網とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は、二酸化クロム等を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径が0.1~1ミクロンの範囲内の微粉末の形で樹脂結発剤100塩量部当り一般に20~70重量部、好ましくは40~70重量部である。

#### トナーの調製

本発明のトナーは、以上(A)及び(D)に述べた各成分を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機にて充分に混合した後、加熱ロール、エーダー、エクストルーダー等の熱混複機中で溶融混雑し、冷却間化し、そしてハンマーミル、溶融に対応し、次いで粉砕し、次いで粉砕し、次いで粉砕を分級して平均粒径が好ましくは5~20μのトナー粒子を回収することにより調製することができる。

オフセット性をさらに向上させる目的で、場合により離型性を具有する物質、例えば高級脂肪酸類又は高級脂肪酸の金属塩類、天然もしくは合成のワックス類、高級脂肪酸エステル類もしくはその部分ケン化物類、アルキレンピス脂肪酸アミド類、フッ素樹脂、シリコン樹脂等を配合することもできる。その配合量は樹脂結着剤100重量部の範囲内とすることができる。

また、トナーの流動性、保存安定性を維持する目的で、トナー粒子100重量部当り1~5重量部の範囲内の量でコロイダルシリカ、疎水性シリカ等でトナー粒子表面を処理することもできる。

さらに、一成分系トナーの場合には、上記問胎 結治剤、共重合体(B)及び着色剂並びに必要に よりその他添加剤と共に、磁性体粉末を溶融混練 分散する。用いうる磁性体粉末としては、例えば フェライト、マグネタイトを初めとする鉄、コパ ルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合 金又はこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁

或いはまた、前述の各成分が溶融ないし分散されている有機溶媒溶液を噴霧乾燥するか、又は樹脂結着剤を構成すべき単量体混合物中に残りの各成分を混合して乳化整濁液とした後共進合を行なう等の方法によっても本発明のトナーを調製することができる。

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的 に説明する。なお、実施例中の各成分の共重合比 ないし混合比は重量基準で示す。

## 実施例 1

# 樹脂結準剤 (A-1) の製造

提拌機、コンデンサー、温度計を付した10 e 反応釜に1.5 mt 8 ボリビニルアルコール (90% ケン化物) 水溶液 4000 me を仕込み提拌下にスチレン1200m、nープチルメタクリレート 800m、エチレングリコールジメタクリレート 10m、ベンゾイルパーオキサイド60mの混合 被を投入し80 mc で 2 時間 反応後、冷却、洗滌、脱火、乾燥工程を経てTg 63 m、 Mm 185,000 及





び所 w / Mn = 17.3の 問語結 着剤 (A - 1) を 製造した。

# <u>共重合体 (B-1) の製造</u>

保津機、コンデンサー、温度計、空楽導入 下のではメタノール300g、トルエン100g、スチレン540g、ジメチルスジメチルスシスチレン540g及びアプリン・スチルスクリレート50gを仕込み、保持られた、電流では、アフラスカル100g、100gはでは、アフラスカルボンスルボンの数メチル71.3gを加え70でにて5時間保持下に適塩を行ったの共産を物をフラスコから取り出し、100でに加熱し、アフラスコの共産合体(B-1)を製造し、 Mm -3.500の共産合体(B-1)を製造した。

# トナーの製造

上記の樹脂結着剤 (A-1) 100部と共重合体 (B-1) 5部をミキサーにて10分間混合後、ラボプラストミル(東洋精機社製、設定温度150

帯電量残存率 (%) - <u>C₁</u> × 1 0 0

#### 実施例 2

実施例1で得た樹脂結若剤(A-1)100部及び共重合体(B-1)7部に三酸カーボンは40を5部配合し、実施例1と同様にして粒子径5~25μのトナー粒子を得た。このトナー粒子の帯電量及び帯電量残存率の測定を実施例1と同様にして行った。また、このトナー粒子の電子写真特性を下記の方法で評価した。それらの評価結果を合わせて後記表-2に示す。

(4) 電子写真特性:市販の正帯電トナー用複写機を用いて複写テストを行い、カブリ、感光体の汚れ、オフセットの状態を目視により観察する。 実施例3

実施例1で得た樹脂精溶剤(A ~ 1) 100部 及び共重合体(B ~ 1) 3部にカヤセットレッド 130(日本化栗社製) 3部を配合し、実施例1 と同様にして着色トナー粒子を製造し、実施例1 及び2と同様にして評価し、その結果を後記表~ 2に示す。 で、回転数 7 0 rpm)にて溶融混譲し、冷却後ジェットミルで微粉砕し、粒子径 5 ~ 2 5 μの粒子を 風力分級して無着色のトナー粒子を製造した。

上記で得た無着色のトナー粒子について、下記 の方法で評価し、その結果を後記衷 - 2 に示す。

(1) 相溶性:トナー粒子をメルトインデクサーにて押出し、約5mm々の円柱状に成形し、この成形体を側面から目視観察し、透明性によって相溶性を評価する。

(2) 帯電性:トナー粒子と球状酸化鉄粉を3:97の比率で混合し、一定時間(10分、60分、130分) 摩擦帯電(20℃×65%RII) させた後、東芝ケミカル社製プローオフ粉体帯電量測定 装置を用いて帯電量(µC/g) を測定する。

(3) 帯電量残存率:上記(2)の180分間産療帯 電後のトナー粒子(帯電量 C。とする)を、35 セ×85%間の高温度禁囲気下に14時間放置した後、前記同様に帯電量(µC /g)を測定(この時の帯電量をC」とする)し、次式によって帯 電量残存率(%)を求める。

また、このトナー粒子でOHP用透明ポリエステルシート上にコピー画像を形成し、OHPスクリーンに投影したところ、ニゴリのない鮮明な色調の赤色画像が再現出来た。

### 実施例4

# <u>共重合体 (B - 2) の製造</u>

実施例1と同様の反応容器に、スチレン532g、ジェチルアミノエチルメタクリレート188、 重合開始剤9g及びメチルエチルケトン105g を仕込み、80℃で12時間反応後、メチルエチルケトン295g及びパラトルエンスルホン酸メチル15.4gを加えて80℃で5時間反応させ、 所w=5,000の共進合体(B-2)を製造した。トナーの製造

この共重合体(B-2)8部、実施例」で得た 樹脂結着剤(A-1)100部及びカヤセットイ エローAG(日本化変社製)3部を用い、実施例1 と同様にして着色トナー粒子を得、同様に評価し、 その結果を後記表-2に示す。

実施例5

# 特開昭63-60458 (10)

# 共重合体 (B-3) の製造

実施例 4 と同様の方法により、スチレン 5 1 0 8、ジェチルアミノエチルメタクリレート 9 0 g 及び重合開始剤 1 2 g から重合体溶液を得、この 重合体溶液にさらにメチルエチルケトン 2 9 5 g、パラトルエンスルホン酸メチル 9 0 g を加えて造塩し、 Mw = 5,600 の共重合体 (B-3) を製造した。

# トナーの製造

この共重合体 (B-3) 2.5 部と実施例1で得た樹脂結着剤 (A-1) 100部及びカヤセットブルーN (日本化薬社製) 3部を用い、実施例1と同様にして着色トナー粒子を得、同様に評価し、その結果を後記表-2に示す。

# 実施例 6

# 共重合体 (B-4) の製造

実施例1と同様の方法により、スチレン480 8、ジメチルアミノエチルメタクリレート120 8及び重合開始剤68から得た重合体に、トルエン1508、メタノール1008及びパラトルエ

問

ンスルホン酸メチル113.7gを加えて造塩し、 Mw = 9.700 の共重合体(B - 4)を製造した。 トナーの製造

この共重合体(B-4) 1.5 部と実施例1で得た樹脂結着剤(A-1) 100部及びカヤセットプルーN 3部を用い実施例1と同様にして着色トナー粒子を得、次いで同様に評価し、その結果を後記表-2に示す。

#### 比較例1~8

スチレンとジェチルアミノエチルメタクリレート及び重合開始剤を下記表-1に示す比率で配合し、実施例1におけると同様にして値々の共配合体(Q-1~8)を製造し、でこの重合体(A-1)及び着色剤(カヤセットプルーN)3部重合上でで混合し、それぞれの子を表ー1に示す混合比率で混合し、それぞれの子を製造した。得られたトナー粒子を実施例1と同様にして評価した結果を下記表-2に示す。

(以下余白)

	樹脂結落到 (A-1	/共驻合体(0)	1000 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
	(6)	Μ.	4790 12100 12100 61900 5300 5100
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4	PTS - Me**	4
,	開	оелен •	(所) 1.5 5 5 2.2.5 1.0 1.0
	#	スチレン	9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9
	11 to 1818.		7 to 4 to 0 to 60

4.	
1	
7	₹
$\overline{}$	*
4	•
144	イス
~``	-
5	
5	45
#	₹
H	ンス
$\overline{}$	->
"	H
1	Ę.
<u>.</u>	2
÷	3.
	117
Н	~
.>	
••	ē
	7
3	'n
UEAES	PTS
4	
	÷

								-						
		李	!	0	, (	006	⊅€	0	00	0	×	0	0	<del>.</del> ວ
	本	4	オフセット	1	00	000	00	<	0	<b>-</b> -	 1⊲	10	<u>න්</u> ර	0
٠.	五百万	K .	STATES.	1 (	00	00	0	<b>Ø</b>	<b>@</b> (	⊃€	)C	6	×C	7
	£3	ļ	1111	1 (	00	cc	<b>-</b>	ବ୍ର	⊲€	<b>⊅</b> <	10	@; >	×0	,
	新聞新	(69)	9	40	; →: .	4.00	ا نہ	82.3	っ ー	· ~ i	70.5	~·~	:~:	
	(µC /8)	1804		ಬರ	eri e	23.5	_: I	21.3	o cu	·	۰.	.: _ :	: . :	1
	11 III (-)	60分	3	20.5	ന്മ	233	3	23.2	: ~:	∾i.		:~:	~:	
	±ĵ£	103	-	19.2	No	23.4	:	24.7	α	∹ -	نمن	-:		
			- March	2	ئە رىر	က		רינגעיין <u>ז</u>	რ.	40	യ	r~ (	20	

電子写道社():非常に良い 〇:良 い ム:訳 い ×:非常に励い 旧 浴 住 〇:無点別に指す 〇: むすみだるでするが3別で指令 Δ: 丘域(域)で指答 ×: 白色(域)では指令

長中の記号説明

- 534 -

#### 実施例?

#### 引脂結若剤 (A - 2) の製造

ジメチルテレフクレート 2 5 3 部、ジメチルアレフクレート 1 3 6 部及びエチレングリコール 1 8 5 部を温度計、ステンレス製の神機・ 協えた 2 製の工作を 1 2 では、 3 では、 3 では、 4 では、 4 では、 5 では、

次いで240℃にて1時間かけて5 mHg以下まで減圧し、さらに1時間重縮合反応を行い、ポリエステル重合体(I)を得た。

このポリエステル重合体 (I) は、テレフタル 酸単位 6 5 モル%とイソフタル酸単位 3 5 モル% から成る芳香族ジカルボン酸単位とエチレングリ コール 1 0 0 モル%からなるグリコール単位によ

実施例1で製造した共重合体(B-1)5部と上記掛脂結着剤(A-2)100部をラボプラストミル(東洋精機社製、設定温度120℃、回転数80rpm)にて溶融混練後粉砕分級して無着色のトナーを得た。相溶性を評価したところ、樹脂結 労剤(A-2)の樹脂特有の淡黄色をおびていたが、透明性には全く問題がなかった。また、 前記と同様の方法及び評価規準で評価した結果を後記 表-3に示す。

#### 実施例8

実施例 6 で製造した共取合体(B - 4) ? 部と 樹脂結者剤(A - 2) 1 0 0 部を実施例 7 と同様 の手法によって処理し無着色トナーを得た。この トナーについて前記と同様にして評価した結果を 後記表 - 3 に示す。

### 実施例9

実施例1で製造した共重合体(B-1) 8部と エピコート1007(シェル化学社製)100部を実 施例7と同様の手法で処理して無着色トナーを得 た。このトナーには樹脂本来の着色が認められた って構成され、かつ、Mn=12,000、酸価 1 mg KOH / g 以下、水酸基価 9 mg KOH/ g の特性値を有す るものであった。

上記ポリエステル里合体(1)にグリセリン13 部を240で、常圧の窒素雰囲気にて添加し、1時間反応を行ないポリエステル重合体(I)を得た。このポリエステル重合体(I)は、酸価1 mg KOH / g 以下、水酸基価51 mg KOH / g 、 $\overline{M}$ n = 1,000、 Tg 42 でであった。

上記で得たポリエステル連合体 1 0 0 部とコロネートEH (日本ポリウレタン社製; ヘキサメチレンジイソシアネート NCO含量 2 1 %) 6 部をヘンシェルミキサー (三井三池製作所社製) にて予備分散を行なった後、同方向二軸混錬押出機 (池貝鉄工社製) により 1 9 0 でにて、提脂の押出機内の平均滞留時間 4 分の条件で反応を行ない、酸価 1 mg KOH / g、下g 5 1 で、軟化点 1 3 0 でのトナー用ポリエステル 樹脂を製造した(樹脂精育剤(A-2))。

#### トナーの製造

が透明性には問題なかった。このトナーについて 前記と同様にして評価した結果を後記表 - 3 に示 す。

#### 実施例10

実施例 8 において樹脂結着剤 (A - 2) の代り にエピコート1009 (シェル化学社製) を用いる以 外、実施例 8 と同様にして無着色トナーを得た。 このトナーについて前記と同様にして評価した結 果を下記表 - 3 に示す。

表 - 3

実施例為	带玻	带電量 残存率	相冷		
AC DE DA VO	10 分	60 分	180 分	(%)	性
7	18.5	18.6	19.3	86.3	0
8	20.2	21.2	20.8	83.1	❷
9	17.9	18.4	18.6	93.2	0
1 0	18.5	19.2	19.3	92.7	۵

#### 実施例10

# 共重合体 (B-5) の製造

#### トナーの製造

前記実施例1で製造した樹脂結発剤(A-1)100部と共重合体(B-5)5部をミキサーにて10分間混合後、ロールミルにて溶融混錬し、ジェットミルで微粉砕し、粒子径5~25µの粒

### 後記表-5に示す。

また、このトナー粒子でOHP用透明ポリニステルシート上にコピー画像を形成し、OHPスクリーンに投影したところ、ニゴリのない鮮明な色調の赤色画像が再現出来た。

#### 実施例13

# <u> 共重合体 (B-6) の製造</u>

スチレン 5 1 0 g、ジエチルアミノエチルメタクリレートの n ーブチルプロマイド 4 級塩 9 0 g 及び重合開始剤 9. 0 gを実施例 1 0 と同様にして 共重合し、次いでメチルエチルケトン 1 0 0 g、 メクノール 1 0 0 g及びパラトルエンスルホン酸 4 7. 7 gを加えて造塩し、 Mu = 5,300 の共重合 体 (B-6) を得た。

## トナーの製造

この共重合体 (B - 6) 2部、実施例1で得た 樹脂結 育剤 (A - 1) 100部及びカヤセットイ エローAG (日本化薬社製) 3部を用いて、実施例 10と同様にして着色トナー粒子を得、実施例1 におけると同様に評価し、その結果を後記衷 - 5 子を風力分級して無着色のトナー粒子を製造した。 上記で得た無着色のトナー粒子について、前記 実施例1に記載したと同じ方法で評価し、その結 果を後記表 - 5 に示す。

#### 実施例11

実施例1で得た樹脂結構剤(A~1)100部及び実施例10で得た共重合体(B-5)4部に三菱カーボン井40を5部配合し、実施例10と同様にして粒子径5~25μのトナー粒子を得た。このトナー粒子の帯電量及び帯電量残存率の測定を実施例1と同様にして行った。また、このトナー粒子の電子写真特性を実施例2におけると同様の方法で評価した。それらの評価結果を合わせて後記表-5に示す。

#### 実施例12

実施例1で得た樹脂結 着剂(A-1)100部、 実施例10で得た安華(B-5)3部及びカヤセットレッド130(日本化薬社製)5部を配合し、 実施例10と同様にして着色トナー粒子を製造し、 実施例1及び2と同様にして評価し、その結果を

### に示す。

#### 実施例14

#### 

実施例10と同様の方法により、スチレン588 8、ジェチルアミノエチルメタクリレートのnープチルクロライド4級塩12g及び重合開始的6 8から重合体溶液を得、この重合体溶液に溶液に発放エチル100g、メタノール100g及びパラトルエンスルホン酸6.7gを加えて造塩したが、M = 8,500 の共重合体(B - 7)を製造した。この共重合体(B - 7)10部とで得して得たの共重合体(B - 7)10部とではではアントナーな子を得、実施例1におけると同様にして評価し、その結果を後記表 - 5に示す。

#### 実施例15

# 共重合体 (B-8) の製造

実施例 I 0 と同様の方法により、スチレン540 B、ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド 4 級塩 6 0 8 及び重合開始剂 7.5 g



### 特開昭 63-60458 (13)

(以下余白)

得られたトナー粒子を実施例1におけると同様に

して評価した結果を下記表 - 5 に示す。

から得た重合体に、トルエン 1 5 0 g、メタノール 1 0 0 g 及びパラトルニンスルホン酸 4 2.3 g を加えて造塩し、M w = 5.600 の共重合体 (B - 8) を製造した。

### トナーの製造

この共重合体(B-8) 7 部と実施例 1 で得た 切脂結若剤(A-1) 1 0 0 部及びカヤセットプルーN 3 部を用いて着色トナー粒子を得、実施 例 1 におけると同様にして評価し、その結果を後 記表-5 に示す。

# 比较例 9~16

スチレンとジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド4級塩及び重合開始剤を下記要-4に示した比率で配合し、実施例10におけると同様にして種々の共取合体(Q-9~16)を製造し、次いでこの共取合体(Q-9~16)と実施例1で得た問脂結着剤(A-1)及び着色剤(カヤセットブルーN)3部を下記表-4に示す混合比率で混合し、それぞれの共取合体(Q-9~16)に対応する着色トナー粒子を製造した。

・DMASM:ジメチルアミノエチルメタクリ ・・PfS:パラトルエンスルホン数

比	較	例	l	7

実施例1で得た樹脂結養剤(A-1)100部、 臭化セチルトリメチルアンモニウム(無色の正電 荷制御剤)1部及びカヤセットブルード 3部を 用いて、実施例10におけると同様にして着色ト ナー粒子を得、実施例1におけると同様に評価し、 その結果を下記表-5に示す。

(以下余白)

# 特開昭63-60458 (14)

		<del>,</del>	
相溶性		0:0900	000×0×00×
五	オンセット	100000	×0×0×000
子写真计	恐附和	1 00000	0×04××004
<b>(E</b> 2)	かプリ	100808	4×04××004
<b>崇亚时</b> 行军	S	99999999999999999999999999999999999999	6.000000000000000000000000000000000000
(8∕ Jπ)	180分	223 20-1-1-0-9-8 2-1-1-8-8-8-8-8-8-8-8-8-8-8-8-8-8-8-8-8-	2 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 22 2
)r) # I	603	2.2 1.5.0 2.4.0 2.4.4 2.4.4 3.7	22000000000000000000000000000000000000
郌	105	20.2 20.4 20.4 39.6 39.6 30.6	22.1.88.1.25 22.2.1.80.1.25 20.1.29 50.33
2		20 10 12 12 13 14 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15 15	此 60 11 12 12 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13 13

電子写貨補位 O:非常に良い O:良い 本:語ない ×:非常に膨い (相) 溶 性) O:無色透明で描含 の:わずかに著色するが透明で指答 ×:口はは続きが指導

表中の記号説明

(発明の効果)

本発明によって提供される電子写真用正帯電トナーは、安定した帯電特性を有し、環境変化によっても帯電量の変化が小さく、優れた電子写真特性を有するものである。

また、結着剤と正電荷制御剤の混合においても 無色ないし淡色透明状態の相溶性が得られ、カラ ートナー化した場合には、鮮明な色調の着色トナ ーが得られるなど、きわめて優れた効果を有する ものである。

alitati in

特許出願人 廢倉化成株式会社